

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2004-002621**

(43)Date of publication of application : **08.01.2004**

---

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08K 9/04  
C08L 33/12  
// H01J 9/02

---

(21)Application number : **2002-257617**

(71)Applicant : **TORAY IND INC**

(22)Date of filing : **03.09.2002**

(72)Inventor : **SANADA JUNJI  
TSUKAMOTO JUN**

---

(30)Priority

Priority number : **2002084709** Priority date : **26.03.2002** Priority country : **JP**

---

(54) **CARBON NANOTUBE-CONTAINING PASTE, CARBON NANOTUBE-DISPERSED COMPOSITE, AND METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE-DISPERSED COMPOSITE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the method for dispersing carbon nanotubes in a matrix resin and to provide a composite material or a paste for preparing a composite material which, as a conductive resin material, supersedes conventional additives and addition methods.

SOLUTION: The paste or the carbon nanotube-dispersed composite comprises a matrix resin and carbon nanotubes covered with a conjugated diene polymer and dispersed in the matrix resin.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2621

(P2004-2621A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C08L 101/00

C08L 101/00

4J002

C08K 9/04

C08K 9/04

5C127

C08L 33/12

C08L 33/12

// H01J 9/02

H01J 9/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-257617 (P2002-257617)

(22) 出願日 平成14年9月3日(2002.9.3)

(31) 優先権主張番号 特願2002-84709 (P2002-84709)

(32) 優先日 平成14年3月26日(2002.3.26)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 真多 淳二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 塚本 遼

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 4J002 AA011 BG061 DA016 FA056 FB266

FD016

5C127 BB07 BB19 CC03 CC10 CC51

EE04 EE15

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ含有ペースト、カーボンナノチューブ分散コンポジットおよびカーボンナノチューブ分散コンポジットの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 マトリックス樹脂に添加するカーボンナノチューブの分散方法を改良し、導電性樹脂材料として、従来の添加物、添加方法に替わるコンポジット素材またはコンポジット素材を作るためのペーストを開発する。

【解決手段】 マトリックス樹脂中に共役系重合体で覆われたカーボンナノチューブが分散されているペーストまたはカーボンナノチューブ分散コンポジット。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

マトリックス樹脂中に共役系重合体で覆われたカーボンナノチューブが分散されているペースト。

## 【請求項 2】

マトリックス樹脂中に共役系重合体で覆われたカーボンナノチューブが分散されているカーボンナノチューブ分散コンポジット。

## 【請求項 3】

共役系重合体とカーボンナノチューブと溶媒とからなるカーボンナノチューブ分散液から、共役系重合体の付着したカーボンナノチューブを分別し、該カーボンナノチューブをマトリックス樹脂中に分散させる請求項 1 記載のペーストの製造方法。 10

## 【請求項 4】

共役系重合体とカーボンナノチューブと溶媒とからなるカーボンナノチューブ分散液から、共役系重合体の付着したカーボンナノチューブを分別し、該カーボンナノチューブをマトリックス樹脂中に分散させる請求項 2 記載のカーボンナノチューブ分散コンポジットの製造方法。

## 【請求項 5】

共役系重合体が直鎖状共役系重合体である請求項 1 または 2 記載のペーストまたはカーボンナノチューブ分散コンポジット。

## 【請求項 6】

共役系重合体が直鎖状共役系重合体である請求項 3 または 4 記載のペーストまたはカーボンナノチューブ分散コンポジットの製造方法。 20

## 【請求項 7】

直鎖状共役系重合体がポリチオフェン系重合体である請求項 5 記載のペーストまたはカーボンナノチューブ分散コンポジット。

## 【請求項 8】

直鎖状共役系重合体がポリチオフェン系重合体である請求項 6 記載のペーストまたはカーボンナノチューブ分散コンポジットの製造方法。

## 【請求項 9】

ポリチオフェン系重合体がポリ-3-アルキルチオフェン、ポリ-3-アルコキシチオフェン、ポリ-3-チオアルキルチオフェンの少なくとも 1 種である請求項 7 記載のペーストまたはカーボンナノチューブ分散コンポジット。 30

## 【請求項 10】

ポリチオフェン系重合体がポリ-3-アルキルチオフェン、ポリ-3-アルコキシチオフェン、ポリ-3-チオアルキルチオフェンの少なくとも 1 種である請求項 8 記載のペーストまたはカーボンナノチューブ分散コンポジットの製造方法。

## 【請求項 11】

カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブである請求項 1 または 2 記載のペーストまたはカーボンナノチューブ分散コンポジット。

## 【請求項 12】

マトリックス樹脂がポリメチルメタクリレートである請求項 1 または 2 記載のペーストまたはカーボンナノチューブ分散コンポジット。 40

## 【請求項 13】

マトリックス樹脂がポリメチルメタクリレートである請求項 3 または 4 記載のペーストまたはカーボンナノチューブ分散コンポジットの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、マトリックス樹脂と、共役系重合体で覆われたカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ含有ペーストであり、またマトリックス樹脂中に共役系重合体で覆わ 50

れたCNTが分散されているCNT分散コンポジットである。

【0002】

【従来の技術】

カーボンナノチューブ（以下、CNTと言う）はナノテクノロジーの有力な素材として、広範な分野で応用の可能性が検討されている。用途としてはトランジスターや顕微鏡用プローブなどのようにCNTの単線を使用する方法と、電子放出電極や燃料電池用電極、あるいはCNTを分散した導電性コンポジットなどのように多数のCNTをまとめてバルクとして使用する方法とに分けられる。単線を使用する場合は、CNTを溶媒中で超音波を照射した後、電気泳動などで単一分散しているCNTのみを取り出すなどの方法を用いている。バルクで用いる導電性コンポジットではマトリックス材となる重合体中などに良好に分散できることが必須であるが、一般にCNTは分散しにくいという問題があり、通常のコンポジットではCNTの分散が不完全なまま用いられている。このためCNT表面の改質、化学修飾などによって分散性を向上する方法が種々検討されている。

10

【0003】

しかし、CNTの表面を改質すると、本来のCNTの特性、たとえば高導電性が損なわれるという問題がある。CNTを分散させる方法としては、CNTをドデシルスルホン酸ナトリウムなどの界面活性剤を含有する水溶液に入れる方法（例えば特許文献1参照）があるが、CNT表面に非導電性の有機物が付着するので導電性が損なわれるという問題がある。また、CNT表面にコイル状構造を持つポリマー付着させる方法として、ポリ-*m*-フェニレンビニレン-co-ジオクトキシ-p-フェニレンビニレンを含む溶媒中にCNTを加え、沈殿するCNT複合材を分離・精製するという方法（例えば特許文献2参照）が提案されているが、該ポリマーは共役系が不完全なため、CNTの導電性を損ねると言う問題があった。

20

【0004】

一方、単層CNTに官能基を付加させる等の方法により化学修飾を施し分散性を付与した上で使用されたものがある（例えば非特許文献1参照）が、CNTに化学修飾を施すとCNTを構成する $\pi$ 共役系が破壊されやすく、CNT本来の特性が損なわれるという問題点があった。

【0005】

【特許文献1】

特開平6-228824号公報（第5～6頁）

30

【0006】

【特許文献2】

特開2000-44216号公報（第4～5頁）

【0007】

【非特許文献1】

「Science」誌, vol. 282, 1998（1998年10月2日発行）, p 95

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

40

上記に記載されたこれら方法で言う分散とは、数mmオーダーのCNTの塊を数 $\mu$ mの塊にサイズダウンさせる程度のものであり、CNT単線のサイズ（直径0.8～100nm）への分散には到底達していないものであった。後者特許公報ではCNT1本にポリマーが付着している様子を示しているが、一度ある程度にまで分散した後に凝集が起こり沈殿物としてCNTを捕集するというものであり、長期的にCNTを分散させた状態で保存できるものではなかった。

【0009】

そこで本発明は上記問題点を解決すべく、CNTの分散性に優れるCNT含有ペーストおよびCNT分散コンポジットを提供することを目的とする。

【0010】

50

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するために、本発明は下記の構成からなる。

(1) マトリックス樹脂中に共役系重合体で覆われたカーボンナノチューブが分散されているペースト。

(2) マトリックス樹脂中に共役系重合体で覆われたカーボンナノチューブが分散されているカーボンナノチューブ分散コンポジット。

(3) 共役系重合体とカーボンナノチューブと溶媒とからなるカーボンナノチューブ分散液から、共役系重合体の付着したカーボンナノチューブを分別し、該カーボンナノチューブをマトリックス樹脂中に分散させる上記(1)のペーストの製造方法。

(4) 共役系重合体とカーボンナノチューブと溶媒とからなるカーボンナノチューブ分散液から、共役系重合体の付着したカーボンナノチューブを分別し、該カーボンナノチューブをマトリックス樹脂中に分散させる上記(2)のカーボンナノチューブ分散コンポジットの製造方法。

10

## 【0011】

## 【発明の実施の形態】

本発明者らはCNTの導電性を損ねずに分散させる材料を鋭意検討した結果、共役系重合体を分散剤として用いることによって、共役系重合体がCNT表面を覆いCNTが樹脂中に均一に分散し、樹脂に添加されたCNTが本来の機能である導電性を発揮することができることを見出した。ここで言う樹脂の形態としては、樹脂基板、樹脂フィルム、樹脂皮膜などが挙げられる。さらに、本発明において使用される共役系重合体は、共役系構造が発達しており導電性や半導体特性を利用するには有利であるという特長がある。本発明のCNT分散体では、CNTの濃度によって電導度を制御することができ、かつ熱や湿度に対する安定性も優れるという特長がある。

20

## 【0012】

以下、本発明について詳述する。本発明においてCNTに付着している重合体は、共役系重合体であることが必要で、さらに好ましくは直鎖状共役系重合体である。ここで直鎖状とは、重合体の骨格構造が安定状態（外力が加わっていない状態）において螺旋構造を取らず、まっすぐ延びているものを意味し、また、共役系重合体とは重合体の骨格の炭素-炭素の結合が1重結合と2重結合が交互に連なっている重合体を意味する。

## 【0013】

このような共役系重合体としては、ポリチオフェン系重合体、ポリピロール系重合体、ポリアニリン系重合体、ポリアセチレン系重合体、ポリ-p-フェニレン系重合体、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体などが挙げられる。主鎖構造が螺旋状の重合体でもある程度の分散効果は得られるが、さらに好ましくは、共役系重合体の主鎖構造が直鎖状に連なったものが良い。ポリチオフェン系重合体、ポリピロール系重合体はそれぞれチオフェン環、ピロール環の2、5位でモノマーユニットがつながったもの、また、ポリフェニレン系重合体ではフェニレン基がp位で連なっているポリ-p-フェニレン系重合体、ポリフェニレンビニレン系重合体ではフェニレン基とビニレン基がp位で連なっているポリ-p-フェニレンビニレン系重合体であることが好ましい。上記重合体の中でも本発明においては、ポリチオフェン系重合体が特に好ましく使用される。

30

40

## 【0014】

ポリチオフェン系重合体とはポリ-p-チオフェン構造の骨格を持つ重合体に側鎖が付いた構造を有するものである。具体例としては、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリ-3-ブチルチオフェン、ポリ-3-ヘキシルチオフェン、ポリ-3-オクチルチオフェン、ポリ-3-ドデシルチオフェンなどのポリ-3-アルキルチオフェン（アルキル基の炭素数は特に制限はないが好ましくは1~12）、ポリ-3-メトキシチオフェン、ポリ-3-エトキシチオフェン、ポリ-3-ドデシルオキシチオフェンなどのポリ-3-アルコキシチオフェン（アルコキシ基の炭素数はとくに制限はないが好ましくは1~12）、ポリ-3-メトキシ-4-メチルチオフェン、ポリ-3-ドデシルオキシ-4-メチルチオフェンなどのポリ-3-アルコキシ-4-アルキルチオフェン（アルコキシ基およびアルキル

50

基の炭素数は特に制限はないが好ましくは1~12)、ポリ-3-チオヘキシルチオフエンやポリ-3-チオドデシルチオフエンなどのポリ-3-チオアルキルチオフエン(アルキル基の炭素数は特に制限はないが好ましくは1~12)が挙げられ、1種もしくは2種以上を用いることができる。中でも、ポリ-3-アルキルチオフエン、ポリ-3-アルコキシチオフエンが好ましく、前者としては特にポリ-3-ヘキシルチオフエンが好ましい。好ましい分子量は重量平均分子量で800~100000である。また、上記重合体は必ずしも高分子量である必要はなく、直鎖状共役系からなるオリゴマーであってもよい。

#### 【0015】

CNTはアーク放電法、化学気相成長法(以下CVD法とする)、レーザー・アブレーション法等によって作製されるが、本発明に使用されるCNTはいずれの方法によって得られたものであってもよい。また、CNTには1枚の炭素膜(グラフフェン・シート)が円筒状に巻かれた単層CNT(以下SWCNTと言う)と、2枚のグラフフェン・シートが同心円状に巻かれた2層CNT(以下DWCNTと言う)と、複数のグラフフェン・シートが同心円状に巻かれた多層CNT(以下MWCNTと言う)とがあり、本発明においてSWCNT、DWCNT、MWCNTをそれぞれ単体で、もしくは複数を同時に使用できる。特に、SWCNTとDWCNTと直径が15nm以下のMWCNTは導電性および半導体特性において優れた性質を持つので好ましく用いることができるが、中でも特にSWCNTまたはDWCNTを用いることが好ましい。

#### 【0016】

上記の方法でSWCNT、DWCNTやMWCNTを作製する際には、同時にフラーレンやグラファイト、非晶性炭素が副生産物として生成され、またニッケル、鉄、コバルト、イットリウムなどの触媒金属も残存するので、これらの不純物を除去し精製する必要がある。不純物の除去には、硝酸、硫酸などによる酸処理とともに超音波処理が有効であり、またフィルターによる分離を併用することは純度を向上させる上でさらに好ましい。本発明で用いられるCNTの直径は特に限定されないが、0.8nm以上100nm以下が好ましく、より好ましくは50nm以下、さらに好ましくは15nm以下である。

#### 【0017】

共役系重合体の付着したCNTをマトリックス樹脂の中に分散させることで、本発明のCNTとマトリックス樹脂との間に共役系重合体の層を有するCNT分散ペーストまたはCNT分散コンポジットを得ることができる。

#### 【0018】

本発明のCNT分散ペーストまたはCNT分散コンポジットで用いられるマトリックス樹脂には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニール、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、6-ナイロン、6,6-ナイロンなどの熱可塑性樹脂、エポキシ系やメラミン系、ポリアセタール系、フェノール系、ポリイミド系などの熱硬化性樹脂、分子内に不飽和結合やジアゾ化合物を含む感光性樹脂などが好ましく用いられるが、本発明のCNT分散ペーストまたはCNT分散コンポジットに用いる樹脂はこれらに限定されるものではない。上記に挙げた以外の樹脂においても導電性の無い材料であれば本発明のCNT分散ペーストまたはCNT分散コンポジットにすることで導電性を付与することができ、好ましく用いることができる。

#### 【0019】

ここで、共役系重合体の付着したCNTの作製方法として、(1)共役系重合体の中にCNTを添加し分散させ共役系重合体/CNTの混合物をそのまま用いる方法と、(2)共役系重合体/CNTの混合物を0.1μm径程度のフィルターでCNTをろ別し余剰の共役系重合体を除去してから用いる方法とがある。なお、後者(2)のろ別する方法を用いた場合においても、共役系重合体はCNTとの相互作用が強いためCNTの表面に付着していることが種々の元素分析、表面分析装置で確認することができる。さらに、共役系重合体/CNTの混合物の作製方法として、(3)溶融した共役系重合体の中にCNTを添加して混合させる方法と、(4)共役系重合体を溶媒中に溶解させこの中にCNTを添加

して混合させる方法と、(5) CNTを溶媒中で予め超音波などで予備分散しておいた所に共役系重合体を添加し混合させる方法、(6) 溶媒中に共役系重合体とCNTを入れ、この混合系に超音波を照射して混合させる方法とがある。本発明では何れの方法を単独で用いるか、あるいは何れの方法を組み合わせても良い。中でも(6)の溶媒中に共役系重合体とCNTを入れ、この混合系に超音波を照射して混合させる方法に加えて(2)の0.1  $\mu\text{m}$ 径のフィルターでCNTをろ別する方法を組み合わせることが好ましい。

#### 【0020】

次に、マトリックス樹脂中に共役系重合体の付着したCNTを分散させる手順と手段について述べる。手順としては、(7) 溶媒中に共役系重合体の付着したCNTを再分散させ、そこへマトリックス樹脂を溶解させる方法と、(8) マトリックス樹脂溶液の中に共役系重合体の付着したCNTを添加し分散させる方法と、(9) 液状のマトリックス樹脂に対しては直接添加し分散させる方法などがある。次に分散の手段としては、攪拌、超音波処理、振動分散、混練などが必要であり、CNT含有ペーストの濃度や粘度に応じて手段を選択する必要がある。例えば攪拌による混合では、フラスコや蓋付きの容器を回転させたり、スクリー型やブラシ型の攪拌羽根が高速に回転する装置を用いることができる。超音波処理装置では、超音波洗浄機の槽の中にマトリックス樹脂とCNTの入った容器を設置したり、あるいは超音波振動子を該容器の中に入れて処理するなどの方法がある。混練装置では、セラミックスの微粒子を用いたビーズミル装置やボールミル装置、三本ローラーなどを用いることができる。本発明のCNT分散コンポジットにおいては攪拌混合をした後、超音波処理を施すことが好ましいが、本方法に限定されるものではない。

#### 【0021】

ここで、マトリックス樹脂を溶解させるのに用いる溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール、トルエン、キシレン、 $\alpha$ -クロロフェノール、アセトン、酢酸エチル、エチレングリコール、クロロホルム、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、必要に応じて溶媒を選ぶことができる。

#### 【0022】

このようにして得られたCNT含有ペーストは、溶剤を留去したり、硬化させることによってCNT分散コンポジットを形成することができ、フィルム、塗膜、板、構造物、光学樹脂、複合材などへ応用することができる。その分散状態を確認する方法として該コンポジットを厚み1 mm以下、好ましくは100  $\mu\text{m}$ 以下のフィルムまたは塗膜状に加工して光学顕微鏡で観察したり、表面をある一定厚みでエッチング処理した後に電子顕微鏡や原子間力顕微鏡で観察することができる。すなわちCNTの分散状態が良好な場合にはCNTが非常に小さな点あるいは線で観察されるが、分散不良の場合にはCNTが直径10  $\mu\text{m}$ 以上の凝集体として観察され、数mm四方の観察視野の中でも凝集体の存在箇所の分布に偏りが見られる場合がある。図1に本発明のCNT分散コンポジットの塗膜の光学顕微鏡写真を示したが、CNTが良好に分散されている様子を観察することができる。

#### 【0023】

本発明のCNT分散コンポジット中のCNTは、何ら損傷を受けていないので導電性などの本来の特性を維持したまま使用することができる特徴がある。SWCNTに官能基を付加させる等の方法により化学修飾を施し分散性を付与した上で使用されたものは、CNTに化学修飾を施すとCNTを構成する $\pi$ 共役系が破壊されやすく、CNT本来の特性が損なわれるという問題点があった。本発明ではこのような化学修飾を特に施さなくてもCNTの分散が可能である。従って損傷を受けない分だけマトリックス樹脂中へのCNTの添加量を増やす必要が無く、最適な添加量で最適なCNTの特性を引き出すことができる。

#### 【0024】

本発明のCNT分散コンポジットに含まれるCNTの重量比率は、通常はマトリックス樹脂に対して0.001~5重量%であることが好ましい。この範囲にあることでマトリックス樹脂の特性を生かしつつ、かつCNTによる特性の向上を図ることができる。また光学特性を考慮し着色性を配慮しなければならない場合は、0.001~0.5重量%であ



ることが好ましい。この範囲にあることでCNTは目視で確認することは難しく、膜・フィルムなどの透過率をあまり下げることがない。また、逆にCNTがほぼバルクの状態で共役系重合体が分散剤兼結着剤として用いることも可能であり、マトリックス樹脂と共役系重合体の重量比率は特に限定されるものではない。5重量%より多い場合にはコンポジットが黒に着色されるのでコンポジット透明性を必要とする場合や他の色に着色したい場合には5重量%以下の添加量にする必要がある。さらに好ましくは0.01~1重量%であり、この範囲にあることで、コンポジットへの着色が少なく、且つ導電性などの電気特性に優れたコンポジットを得ることができる。

#### 【0025】

なお本発明において、CNT分散コンポジットの分散性を間接的に評価する指標として導電性がある。導電性は抵抗率として以下のようにして求められる。また、CNT含有ペーストは溶剤を留去したり硬化させた後にCNT含有コンポジットとして評価することができる。すなわち、先ずガラス基板に金属層または導電層（白金、金、銀、アルミ、クロム、ITOなど）をスパッタリングで一方の電極を形成した後、この金属表面上にCNT分散コンポジットをブレードコーターやスピナーなどを用いて塗布する。次に、この塗布膜表面に金属薄膜をスパッタリングすることによってもう一方の電極を形成する。CNT分散コンポジットを挟む上記二つの電極間に電圧（V）を印加してその時の電流（I）を求め、V-I特性から抵抗率を測定する（2端子法）。また、櫛形状の電極2組が対向して形成されたガラス基板上にCNT分散コンポジットを塗布して、2組の電極間に電圧を印加して、そのときの電流から抵抗率を求める方法も使用される。なお、CNT分散コンポジット膜の抵抗率が高い場合にはガードリング付きの3端子法で、また抵抗率が低い場合には4つの電極を用いた4端子法から抵抗率を求めることができる。

#### 【0026】

本発明においてCNT分散コンポジットの表面に溜まる電荷の度合いをオネストメーターを用いて測定することができる。すなわち本装置では、厚みが約100 $\mu$ mで40mm四方の試料をディスク上に固定し、ディスクを回転させながら試料にコロナ放電により10kVの電圧を印加し、同時に試料表面の電位を測定するものである（JIS L1094-1980参照）。本装置の評価で、試料表面の帯電量が5V以下のものが導電性を有する樹脂として好ましく用いられる。

#### 【0027】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明する。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

#### 【0028】

##### 実施例1

まず、100mLのフラスコの中にCNT（単層カーボンナノチューブ：サイエンスラボラトリーズ社製、純度95%）を0.1g入れ、クロロホルム50mLを加え、超音波洗浄機（井内盛栄堂（株）製US-2、出力120W、2.6L）を用いて1時間分散した。次に、共役系重合体としてポリ-3-ヘキシルチオフェン（アルドリッチ社製、分子量：Mw20000）を0.1g加えてさらに超音波洗浄機で10時間分散した。得られたCNT分散液をPTFE製の0.1 $\mu$ m孔フィルター（東洋アドバンテック（株）製）でろ別し、表面に共役系重合体が付着したCNTを得た。次いで、クロロホルム300mL中にポリメチルメタクリレート（以下、PMMAと言う）（住友化学工業（株）製“スミベックス”、分子量：Mw500000）100gが溶解した500mLのフラスコに、先のろ別したCNTを加えさらに超音波洗浄機中で分散処理を施すことで、CNT含有PMMAペーストを得た。該ペーストの粘度をB型粘度計（ブルックフィールド社製、モデルDVII+、スピンドルNo.14、回転数3rpm）で測定したところ3000mPa $\cdot$ sであった。次いで得られたペースト1mLを周縁部に厚み100 $\mu$ mの粘着テープを貼った50mm角のガラス基板に滴下し、ブレードコーター（英RK Print-Coat Instruments社製）を30mm/secの速さで移動させることによ

り均一な塗膜面を形成し、そして基板ごと50℃のオーブンに5分間入れ、最後に真空乾燥機で2時間溶媒を除去することで厚み30 $\mu$ mの塗膜を作製し、基板から剥がしてCNT0.1%含有PMMA膜を得た。該膜の500倍の光学顕微鏡で観察したところCNTが良好に分散されていることを確認できた。写真を図1に示した。また該膜の透過率を紫外可視分光光度計(日立製作所製U-3210)で測定したところ500nmで95.0%Tであり、目視でほとんど透明であった。

【0029】

#### 実施例2

実施例1に記載したCNT0.1%含有PMMA膜を用いて、膜表面に溜まる電荷の度合いをオネストメーターで測定したところ3Vであり、合成樹脂としては非常に小さい値を示した。次に実施例1に記載のPMMAとCNTとの均一な分散液を電極間隔1.0 $\mu$ m、電極厚み1 $\mu$ m、対向電極数が20個の櫛形電極上にブレードコーターで塗布し、両電極間の抵抗を測定し、該抵抗値に電極断面の総面積を掛けて厚みで割ったものを抵抗率として算出したところ、 $1.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であり、合成樹脂としては非常に小さな値を示した。

【0030】

#### 実施例3

始めに添加したCNTを0.01g(実施例1、2の10分の1の量)にした以外は実施例1、2と全く同じ操作を行った。得られた膜の特性を調べたところ、CNTは良好に分散されており、透過率が96.0%、膜表面の電位が3V、体積抵抗率は $5.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であった。

【0031】

#### 実施例4

始めに添加したCNTを1g(実施例1、2の10倍の量)にした以外は実施例1、2と全く同じ操作を行った。得られた膜の特性を調べたところ、CNTは良好に分散されており、透過率が86.0%、膜表面の電位が2V、体積抵抗率は $5.0 \times 10^1 \Omega \text{cm}$ であった。

【0032】

#### 実施例5

マトリックス樹脂をポリスチレン(和光純薬(株)製、分子量 $M_w$ =約300000)を用いた以外は実施例1、2と全く同じ操作を行った。得られた膜の特性を調べたところ、CNTは約10 $\mu$ mの塊が僅かに見られたがほぼ良好に分散されており、透過率が92.0%、膜表面の電位が3V、体積抵抗率は $5.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であった。

【0033】

#### 実施例6

マトリックス樹脂をポリカーボネート(帝人化成(株)製“バンライト”AD-5503H)を用いた以外は実施例1、2と全く同じ操作を行った。得られた膜の特性を調べたところ、CNTは約10 $\mu$ mの塊が僅かに見られたがほぼ良好に分散されており、透過率が91.0%、膜表面の電位が3.5V、体積抵抗率は $1.0 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ であった。

【0034】

#### 実施例7

実施例1に記載の表面に共役系重合体が付着したCNT0.1gと、ペレット状のPMMA100gを500mLのフラスコに入れ、150℃で攪拌しながら熔融分散した。次いでこの熔融PMMA約2mLをステンレス板上に拡げて冷却し、厚み30 $\mu$ mの塗膜を作製し、基板から剥がしてCNT0.1%含有PMMA膜を得た。得られた膜の特性を調べたところ、CNTは良好に分散されており、透過率が95.0%T、膜表面の電位が3V、体積抵抗率は $1.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であった。

【0035】

#### 実施例8

実施例1で作製したペーストをトルエンで10倍に希釈して、PMMA濃度が2.5重量

%のCNT含有ペーストを調製し、E型粘度計（東京計器製、ビスコニックED、回転数1rpm）で測定したところ50mPa・sであった。次いで該ペーストを50mm角のガラス基板上に1mL滴下し、スピンコーター（1000rpmで20秒）で塗布し、基板ごと50℃のオープンに5分間入れ、真空乾燥機で2時間乾燥させることで、厚み1μmのCNT0.1%含有PMMA膜を得た。該膜を500倍の光学顕微鏡で観察したところCNTが良好に分散されていた。膜表面に溜まる電荷の測定は、ITO付きのガラス基板上にペーストをスピンコート塗布して厚み1μmの塗膜で計測したところ1.5Vであり、抵抗率の測定を実施例1と同様に行ったところ $1.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であり、合成樹脂としては非常に小さな値を示した。

【0036】

10

#### 実施例9

初めに用いるCNTを1g（実施例1の10倍）にし、あとで添加したPMMAを4g（実施例1の25分の1）にした以外は実施例1と全く同じ操作を行った。得られた膜の特性を調べたところ、CNTは良好に分散されており、膜表面に溜まる電荷が0.5V、体積抵抗率は $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ であり合成樹脂としては非常に小さな値を示した。

【0037】

#### 実施例10

CNTを再分散させる溶剤にDMF（N、N-ジメチルホルムアミド）を用い、乾燥条件を80℃60分にした以外は実施例1と全く同様の操作を行ったところ、厚み30μmの塗膜を得、CNTは良好に分散されていた。膜表面に溜まる電荷は3Vで、抵抗率は $1.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であり合成樹脂としては非常に小さな値を示した。

20

【0038】

#### 比較例1

共役系重合体の代わりにドデシルスルホン酸ナトリウムを用い、始めの溶媒をクロロホルムの代わりに水/エタノール1対1の溶媒を用いた以外は実施例1、2と全く同様の操作を行った。しかし、CNTを再分散しようとしてもCNTは塊のまま良好に分散せず、分散不良のままペーストを調製し、膜の特性を調べたところ、膜中にもmmオーダーの局所的なCNTの塊が存在した。膜の透過率が95.0%、膜表面の電位が15V、体積抵抗率は $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ であり、共役系重合体を用いたときよりも抵抗が $10^6$ 倍も上がった。

30

【0039】

#### 比較例2

共役系重合体であるポリ-3-ヘキシルチオフェンの代わりにポリ-m-フェニレンビニレン-co-ジオクトキシ-p-フェニレンビニレン（公知の方法：synthetic metals, vol. 109, 2478 (1999)を参考に合成）を用いた以外は実施例1、2と全く同様の操作を行った。得られた膜の特性を調べたところ、CNTは10数μmオーダーの局所的な塊が存在したがほぼ均一に分散しており、透過率が99.0%、膜表面の電位が10V、体積抵抗率は $1.0 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ であり、ポリ-3-ヘキシルチオフェンを用いたときよりも抵抗が $10^6$ 倍も上がった。

【0040】

40

#### 【発明の効果】

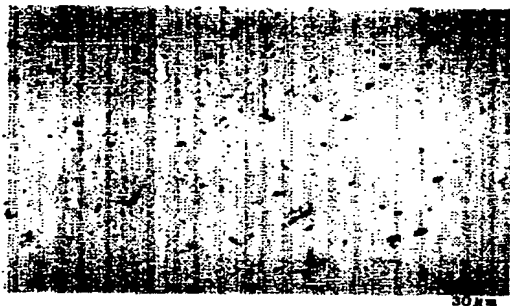
本発明のカーボンナノチューブ含有ペーストまたはカーボンナノチューブ分散コンポジットは、カーボンナノチューブとマトリックス樹脂との間に共役系重合体の層を有することで、カーボンナノチューブの分散性を極めて高くすることができ、かつ、自身の導電性も高く、カーボンナノチューブに損傷を与えないので、少ないカーボンナノチューブ添加量でマトリックス樹脂に高い導電性などのCNT特有の性質を付与することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における光学顕微鏡写真

【 图 1 】

图1 光学显微镜写真



(透偏光、500倍)

BEST AVAILABLE COPY